

X

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-325665

(43)Date of publication of application : 16.11.1992

(51)Int.Cl.

C23C 2/26  
C23C 2/06  
C23C 2/40  
C23C 8/12  
C23C 28/00  
C25D 5/48

(21)Application number : 03-122893

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.04.1991

(72)Inventor : HOTTA TAKASHI  
NOMOTO TETSUYA

(54) GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY AND ITS  
PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the press formability of a galvanized steel sheet by regulating the surface roughness of a galvanized steel sheet to a specified value or below and thereafter forming an oxidized film essentially consisting of ZnO on the surface by oxidizing treatment.

CONSTITUTION: The surface roughness  $W_{ca}$  of a steel sheet subjected to galvanizing or galvannealing is regulated  $\leq 0.6\mu\text{m}$ , and after that, an oxide of 20 to 3000mg/m<sup>2</sup> (per face) essentially consisting of ZnO is formed on the surface of the plating by a method of electrolytic oxidation, immersing oxidation, coating oxidation or the like. The galvanized steel sheet having press formability not inferior to that of a cold rolled steel sheet can be manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP404325665A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04325665 A

TITLE: GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY  
AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: November 16, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HOTTA, TAKASHI

NOMOTO, TETSUYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP03122893

APPL-DATE: April 26, 1991

INT-CL (IPC): C23C002/26, C23C002/06, C23C002/40, C23C008/12, C23C028/00  
, C25D005/48

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To improve the press formability of a galvanized steel sheet by regulating the surface roughness of a galvanized steel sheet to a specified value or below and thereafter forming an oxidized film essentially consisting of ZnO on the surface by oxidizing treatment.

**CONSTITUTION:** The surface roughness  $W_{ca}$  of a steel sheet subjected to galvanizing or galvannealing is regulated  $\leq 0.6 \mu m$ , and after that, an oxide of 20 to 3000mg/m<sup>2</sup> (per face) essentially consisting of ZnO is formed on the surface of the plating by a method of electrolytic oxidation, immersing oxidation, coating oxidation or the like. The galvanized steel sheet having press formability not inferior to that of a cold rolled steel sheet can be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-325665

(43) 公開日 平成4年(1992)11月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	2/26	8116-4K		
	2/06	8116-4K		
	2/40			
	8/12	8116-4K		
	28/00	C 7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-122893	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 4 月 26 日	(72) 発明者	堀田 孝 愛知県東海市東海町 5 - 3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
		(72) 発明者	野本 徹也 愛知県東海市東海町 5 - 3 新日本製鐵株式会社名古屋製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 彊 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【構成】 亜鉛めっき鋼板表面粗度  $W_{ca}$  が  $0.6 \mu$  以下でかつ、めっき層表面に ZnO 酸化物が  $20 \sim 300 \text{ mg/m}^2$  からなる。

【効果】 かくすることにより、プレス成形性を向上することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板の表面粗度の $Wca$ が $0.6\mu$ 以下で、かつめっき層表面に $ZnO$ 酸化物が $20\sim3000mg/m^2$ （片面あたり）からなるプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 亜鉛めっき鋼板のめっき層表面に電解酸化、浸漬酸化または塗布酸化処理により亜鉛を主体とする酸化物を生成せしめることを特徴とする請求項1に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 めっき層表面が固相状態または、めっき層表面が合金化後、加熱し $ZnO$ を主体とする酸化膜を生成せしめることを特徴とする請求項1に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】亜鉛めっき鋼板のプレス成形性は冷延鋼板のそれと比べて劣化することはすでに知られている。その原因は、めっき層が地鉄の変形を拘束するためと考えられている。また、亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させる手段として、亜鉛めっき鋼板の表面に各種の高粘度の潤滑油を塗布する方法が一般的に広く取り入れられている。しかし、この方法は、プレス成形前に潤滑油を塗布する作業、プレス成形後に脱脂する作業が必要である。そのため、コスト高になるほかプレス作業場の環境を悪くするなどの問題がある。この問題を解決する方法として、特開昭62-185883号公報のごとく、軟質なめっき層をもつ亜鉛めっき鋼板の表面にクロム酸化物や $Fe-Zn$ めっきを施し、表面を硬質化することにより、プレス成形時の型かじりを回避させることが開示されている。また、特開昭63-33591号公報のごとく、粗度パターンの規則性を規定することによりプレス成形性を改善する方法。特開平02-274853号公報のごとく、粗度パラメータ $Ra$ と $Wca$ を特定の大きさに規定することによりプレス成形性が改善されることが開示されている。しかしながら、プレス成形性を代表するプレス破断現象を回避する上において、硬質な皮膜の付与あるいは粗度の規定のみだけでは十分な効果が期待されない。各種プレス成形性部品の防錆強化対策として、工業的にもっとも有効な手段として、各種の亜鉛めっき鋼板が多用される中で、冷延鋼板なみのプレス成形性を有する亜鉛めっき鋼板に対する期待が大きい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような要求を有利に解決するためになされたもので、プレス成形時のプレス破断を大幅に改善できる亜鉛めっき鋼板を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴とするところは、(1)亜鉛めっき鋼板の表面粗度の一つ $Wca$ が $0.6\mu$ 以下で、かつめっき層表面に $ZnO$ 酸化物が $20\sim3000mg/m^2$ （片面あたり）からなるプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板。(2)亜鉛めっき鋼板のめっき層表面に電解酸化、浸漬酸化または塗布酸化処理により亜鉛を主体とする酸化物を生成せしめることを特徴とする請求項1に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板の製造方法。(3)めっき層表面が固相状態または、めっき層表面が合金化後、加熱し $ZnO$ を主体とする酸化膜を生成せしめることを特徴とする請求項1に記載のプレス成形性に優れた亜鉛めっき鋼板及びその製造方法にある。即ち、プレス成形時に発生する材料の破断は、材料の破断耐力が材料の流入抵抗力を上回る状態になった時発生する。材料の流入抵抗力は、材料の持つ変形抵抗の他、金型のダイスとシワ押さえ板間に発生する摺動抵抗力から構成される。従って、材料の流入抵抗力を低減するためには摺動抵抗力を低減させることが効果的である。この摺動抵抗力は、金型と材料が接触する部位において相対的すべりを伴う時に発生する。摺動抵抗力は材料表面の凸部がつぶされる時の抵抗力と金型と材料が接触する部位の摩擦力によって構成される。前者の表面変形抵抗力は表面の平滑化や硬質化により低減ができることが知られている。特に、表面の形態に関しては、表面の $Wca$ が低いことが有効であるとされているが、前記したように表面の低 $Wca$ 化のみでは冷延鋼板なみの低い摺動抵抗力を得ることができない。

【0005】一方、後者の摩擦力に関しては、材料と金型とが接触する界面に油膜が存在すると、摩擦力は大幅に低減できることは旧知である。通常、プレス成形には、一次防錆を兼ねて低粘度の油が使用される。低粘度の油では、金型と材料の接触面圧が比較的高くなるプレス成形のような場合、容易に油膜が破壊されて金型と材料の直接接触が発生することで摩擦力が増大する。このような状態において、摩擦力の増大を抑制するには、油膜の保持能力が重要である。このような観点から、冷延鋼板と亜鉛めっき鋼板との詳細な比較実験および調査から、冷延鋼板の場合、油膜の密着性が著しく優れているのに反して、亜鉛めっき鋼板の場合、油膜の密着性が著しく悪いことを見出した。そして、その原因が表面の酸化膜の被覆量に大きく依存しており、冷延鋼板の場合、表面が鉄酸化物で十分に被覆され、その上に油膜が強固に密着しているに対して、亜鉛めっき鋼板の場合酸化物が離散的にしか存在せず、酸化物の存在しない表面での油の密着性が著しく低下すること、よって亜鉛めっき鋼板の表面を酸化物で均一に被覆することにより油膜の密着性が確保される表面積が増大することにより、摺動抵抗力が大幅に改善されることを見出した。しかしながら、亜鉛めっき鋼板の表面に形成される酸化物が $Zn$

系であるのに対して、冷延鋼板の場合、鉄系酸化物からなる。両者の皮膜成分の差は油膜の密着力の差として現れる。理由は明らかではないが、Zn系酸化物は鉄系に比べて密着力が相対的に低い。従って、亜鉛めっき鋼板の表面に酸化物を付与する条件のみでは、冷延鋼板なみの摺動抵抗力は得られない。このようなZn系酸化物を付与した亜鉛めっき鋼板において、前記した表面の低Wca化による効果を複合する場合、初めて冷延鋼板なみの摺動抵抗力を達成することが可能となることを見出した。

【0006】しかして、亜鉛めっき鋼板としては、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法など各種の製造方法によるものがあり、めっき組成としては純Znの他、ZnとFe、ZnとNi、ZnとAl、ZnとMnなどZnを主成分として、耐蝕性など諸機能の向上のため1種ないし2種以上の合金元素および不純物元素を含み、また、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などのセラミックス微粒子、 $TiO_2$ などの酸化物、有機高分子をめっき層中に分散させたものがあり、めっき層の厚み方向で単一組成のもの、連続的あるいは層状に組成が変化するものがあり、さらに複層めっき鋼板では最上層がFeやNiを主成分としてZn、Pなど各種合金元素を含むものがある。例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛を主とするアルミニウム、鉄などの合金溶融亜鉛めっき鋼板、めっき層断面方向で下層のみが合金化されている合金化溶融亜鉛めっき鋼板（一般にハーフアロイと称する）、片面鉄-亜鉛合金化溶融亜鉛めっき層、他面溶融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板、これらのめっき層上に電気めっき、蒸着めっき等により亜鉛、鉄、ニッケルを主成分とする金属をめっきした鋼板、あるいは、電気亜鉛めっき鋼板、亜鉛、ニッケル、クロム等合金電気めっき鋼板等、更に単一合金層又は複層合金電気めっき鋼板及びこれらのめっき層上に有機皮膜を被覆しためっき鋼板、亜鉛および亜鉛含有金属の蒸着めっき鋼板等がある。その他、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などのセラミックス微粒子、 $TiO_2$ 酸化物微粒子及び有機高分子などを亜鉛又は亜鉛合金めっき中に分散させた分散めっき鋼板がある。

【0007】本発明者らは、亜鉛めっき鋼板の種類の如何によらず、表面のWcaを $0.6\mu$ 以下として、めっき鋼板の表面に一定範囲の量の酸化物皮膜を形成させることにより、プレス成形における材料の流入抵抗力を冷延鋼板なみまで低減できることを見出した。材料の流入抵抗力を支配する因子の一つWcaは低いほど摺動抵抗力が低下するために、下限値は特に規定されるものではなく、上限値の $0.6\mu$ は、以下にのべる酸化物の効果を前提にし冷延鋼板なみの摺動抵抗力を達成する条件として必要不可欠なものである。次に、このような亜鉛めっき鋼板の表面に形成せしめる酸化物としては、酸化物中にZnOの他、例えばめっき層中に含有する成分元素

又はそれらの酸化物などの化合物等を含有するものでも良い。また、陽極酸化などの電気化学処理において、処理液が含有する成分あるいは化合物を含んでも良い。このような酸化物の生成量としては、酸化物中のZnO量（片面あたり）として、 $20\sim3000\text{mg}/\text{m}^2$ 必要である。ZnO量が $20\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では効果がなく、また $3000\text{mg}/\text{m}^2$ 超になると化成処理が困難になるため好ましくない。このような酸化物は、例えば5%ヨウ素メタノール溶液でめっき層を溶解し、抽出残渣を混合融液（硝酸1、炭酸ナトリウム3）で融解した後、塩酸で溶液化してICPで分析した亜鉛量をZnOに換算、またはグロー放電分光法（GDS）により測定した最表面から1秒間の酸素積分強度値が1.0～1.0VS（片面あたり）で、確実に把握することができる。上記のごとき、ZnO皮膜は、亜鉛めっき鋼板片面のみに形成してもよいが、摺動抵抗力を効果的に低減するためには、処理面をダイス側にしてプレス成形することがよい。さらに効果を得るためには、両面とも皮膜形成することが必要である。しかして、上記のごとき表面の低Wcaを得るためには、めっき原板となる冷延鋼板の圧延ロールまたは冷延ロール及び亜鉛めっき鋼板のスキパス圧延ロールの表面の低Wca化が当然必要となる。そのための圧延ロールの加工法としては、放電ダル加工法、レーザーダル加工法あるいは特別に製造したグリッドを使用したショットブラスト法などが適する。

【0008】次に、酸化物の生成方法としては、めっき後、めっき最表面が固相状態または、めっき層を合金化する場合、合金化が進行し、表面の粗面化が完了した後（最表面が $\delta_1$ 相の単層または両者が混在する状態、またはこれらに一部 $\eta$ 相が存在する状態）、高温での水との反応によりZnOを主体とする酸化物が確実に形成される。その具体的な方法としては、例えば、連続溶融亜鉛めっきの場合には、ライン内に合金化炉があり、この合金化炉内で露点調整などを加味して加熱することにより、また合金化後に処理する場合は、合金化完了後同様に、気水噴霧、水蒸気噴霧しながらまたは高露点雰囲気として高温で反応させることにより、確実に生成させることが出来る。加熱処理条件としては、露点 $0^\circ\text{C}$ の場合、加熱温度 $480^\circ\text{C}$ 以上で1秒以上の加熱が必要である。当然のことながら、露点がさらに高く維持できる場合は、低温または短時間処理十分な酸化物量を得ることが出来る。さらに、酸化物形成法としては、めっき後アルカリまたは酸性溶液中に浸漬酸化する方法、これら溶液をロールコートあるいはスプレーし酸化する方法、そのほかアルカリ、中性または酸性溶液中で電気化学的に酸化する方法なども有効な手段となる。

【0009】

【実施例】本発明の実施例を比較例とともに表1及び表2に示す。

【0010】

【表1】

表 1							
項目 実施 態様	めっき 鋼板の 種類	目付量 ( $g/m^2$ ) 片面/ 他面	表面うね り $R_{cs}$ ( $\mu$ )	酸形 化成 膜法	酸化膜量 (片面/他面)		摺動抵抗 係数 (R) 片面/他面
					ZnO ( $mg/cm^2$ )	膜厚強度 0 : (VXS)	
実施例 1	GI 両面	50/50	0.45/0.55	A	110/120	1.3/1.3	0.48/0.50
実施例 2	片面 AS, 他面 GI	40/80	0.35/0.30	A	130/70	1.4/1.1	0.35/0.37
実施例 3	AS 両面	100/100	0.40/0.55	A	110/130	1.3/1.4	0.48/0.50
実施例 4	AS 両面	70/70	0.25/0.20	A	150/170	1.5/1.6	0.45/0.50
実施例 5	AS 両面	70/70	0.60/0.55	B	1200/1100	4.4/4.2	0.35/0.34
実施例 6	AS 両面	60/60	0.15/0.20	A	60/75	1.0/1.1	0.42/0.46
実施例 7	AS 両面	45/45	0.43/0.45	AA	380/250	2.4/2.0	0.43/0.43
実施例 8	AS 両面	60/60	0.37/0.41	AA	280/300	2.2/2.4	0.46/0.47
実施例 9	AS 両面	80/80	0.58/0.56	AA	310/290	2.4/2.4	0.47/0.48
実施例 10	AS-E両面	35/60	0.25/0.23	B	70/85	1.1/1.2	0.33/0.44
実施例 11	ZL-E両面	23/23	0.53/0.55	B	65/75	1.0/1.1	0.30/0.33
実施例 12	EG 両面	80/80	0.57/0.51	C	1800/1900	5.3/6.4	0.45/0.43
実施例 13	EL	23/23	0.38/0.36	B	1400/1500	4.8/4.7	0.32/0.30
実施例 14	ZL	20/20	0.35/0.33	B	950/750	4.0/3.8	0.48/0.49

【0011】

【表2】

表 2							
項目 実施 態様	めっき 鋼板の 種類	目付量 ( $g/m^2$ ) 片面/ 他面	表面うね り $R_{cs}$ ( $\mu$ )	酸形 化成 膜法	酸化膜量 (片面/他面)		摩擦抵抗 係数 (R) 片面/他面
					ZnO ( $mg/cm^2$ )	膜厚強度 0: (VXS)	
比較例 1	AS 両面	70/70	0.45/0.43	—	20/15	0.3/0.3	0.80/0.88
比較例 2	AS 両面	70/70	0.85/0.88	AA	280/300	2.2/2.4	0.66/0.67
比較例 3	GI 両面	50/50	0.32/0.31	—	10/12	0.2/0.2	0.80/0.88
比較例 4	AS-B両面	30+3 /80	0.78/0.73	B	70/85	1.1/1.2	0.63/0.64
比較例 5	ZL-B両面	20+3 /20+3	0.62/0.65	—	17/18	0.3/0.3	0.62/0.65
比較例 6	EL	23/23	0.80/0.78	—	12/13	0.2/0.2	0.63/0.65
比較例 7	EL	23/23	0.35/0.41	—	12/13	0.2/0.2	0.60/0.65
比較例 8	ZL	20/20	0.63/0.65	—	17/21	0.3/0.4	0.75/0.80
比較例 9	EG 両面	20/20	0.43/0.45	—	17/21	0.3/0.4	0.99/0.95
比較例 10	冷延鋼板	—/—	1.10/1.15	—	—	1.3/1.4	0.50/0.48
比較例 11	冷延鋼板	—/—	0.30/0.34	—	—	3.3/3.4	0.30/0.30

【0012】注1): めっき鋼板の種類は、AS: 合金化溶融亜鉛めっき鋼板(溶融亜鉛めっき後、加熱処理して、鉄分7~13%、残亜鉛)、GI: 溶融亜鉛めっき鋼板、EG: 電気亜鉛めっき鋼板、EL(エクセライト): 下層鉄15%、残亜鉛(目付量20g/m<sup>2</sup>)、上層鉄85%、残亜鉛(目付量3g/m<sup>2</sup>)、の電気めっき鋼板、ZL(ジンクライト): ニッケル12%、残亜鉛(目付量20g/m<sup>2</sup>)の電気めっき鋼板、AS-E: ASの上層に鉄85%、残亜鉛(目付量3g/m<sup>2</sup>)を電気めっきしたもの、ZL-E: ZLの上層に鉄85%、残亜鉛(目付量3g/m<sup>2</sup>)を電気めっきしたもの、鋼板厚はいずれも0.80mmの普通鋼である。

注2): 酸化膜形成法Aは、GIは溶融亜鉛めっき後表面が固相状態となった後、大気雰囲気中で350℃×10秒加熱した。ASは、溶融亜鉛めっき後、板温530℃×12秒で加熱し、表面が粗面化が完了した直後に

同様に400℃×3秒の加熱を施した。いずれの場合とも酸化膜厚さの調整は水蒸気噴霧で板表面の露点(0~100℃)を調整することで行った。

注3): 酸化膜形成法AAは、A法において、板表面の露点(0~100℃)を調整する方法として気水噴霧方式を用いたものである。

注4): 酸化膜形成法Bは、めっき後、酸性溶液中に浸漬する方法で酸化膜の形成を行った。

注5): 酸化膜形成法Cは、めっき後、亜鉛イオンと酸化剤含有浴中で陰極処理する方法で酸化膜の形成を行った。

注6): 摺動抵抗係数は下記の条件で定量化した。材料をアセトン溶液で超音波洗浄し、十分な脱脂を行った後、低粘度の防錆油(パーカー興産(株)製: NOXRUST-530F40/商品名)を片面あたり1g/m<sup>2</sup>塗布し、図1に示す方法で摺動抵抗係数を求めた。その測定条件は次の通りである。

- 1) 接触子: 直径10φ、材質SKD11焼き入れ材
- 2) 負荷荷重(P): 1kgf
- 3) 接触子の移動速度: 2.8mm/min
- 4) 接触子の移動距離: 80mm

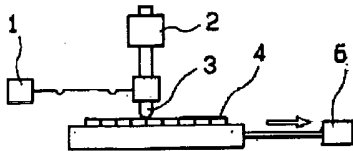
摺動抵抗力は図1に示すように接触子に取付けられたロードセル1を介して計測するもので、被加工材4を載置した台をモーター5にて移動できるように構成され、被加工材4上に工具3で加圧加重2が与えられている状態で行われる。その結果の計測例を図2に示す。摺動抵抗力は、接触面の摩擦状態により、送り距離とともに図のように変動する。ここでは、摺動抵抗力(F:kgf)を最大と最小の平均をとり、摺動抵抗係数(R)を次式で定義した。  $R = F/P$

注7) 酸化膜中のZnO測定

5%ヨウ素メタノール溶液で、めっき層のみ溶解し、抽出残渣を混合融剤(硼酸1、炭酸ナトリウム3)で融解した後、塩酸で溶液化してICPで分析した亜鉛量をZnOに換算。

注8) 酸化膜中の酸素強度測定

【図1】



グロー放電分光法(GDS)により測定された最表面から1秒間の酸素の積分強度の値。

注9) 表面うねり(Wca)はJIS B0616に定義されたもの。

【0013】

【発明の効果】かくすることにより、プレス成形時の材料の流入抵抗力を大幅に低減することが可能となり、成形品の破断不良現象を冷延鋼板なみに低減し生産性が大幅に改善できる。また、プレス成形品の歩留りを著しく向上することができる等の優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】摺動計測の一例を示す説明図、

【図2】摺動結果の一例を示す説明図表である。

【符号の説明】

- 1 ロードセル、
- 2 加圧加重、
- 3 工具、
- 4 被加工材、
- 5 モーター。

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C25D 5/48

識別記号

庁内整理番号

6919-4K

F I

技術表示箇所